

УДК 543.3, 542.61, 611.185.1

Дорошук В. О., Куліченко С. А.

КОНЦЕНТРУВАННЯ КАДМІЮ МОНОКАРБОНОВИМИ КИСЛОТАМИ ТА ОРГАНІЧНИМИ АМІНАМИ У ФАЗУ НЕІОННОЇ ПАР ПРИ ТЕМПЕРАТУРІ ПОМУТНІННЯ

Досліджено вплив різних факторів на вилучення кадмію карбонowymi кислотами в міцелярну фазу неіонної ПАР ОП-10 при температурі помутніння. Запропоновано методіку атомно-абсорбційного визначення кадмію в природній воді з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням каприноювою кислотою та октиламіном у фазу НПАР.

Для підвищення чутливості аналітичних методик визначення вмісту важких металів в об'єктах навколишнього середовища використовують метод попереднього концентрування [1]. Як правило, це екстракція хелатних комплексів металів

органічними розчинниками [2]. Висока токсичність останніх є одним із суттєвих недоліків таких методик. Екобезпечною альтернативою традиційній екстракції може стати новий метод концентрування - міцелярна екстракція мікрокомпонентів

©Дорошук В. О., Куліченко С. А., 2002

фазами неіонних поверхнево-активних речовин (НПАР) при температурі помутніння [3].

Розчинність неіонних ПАР у воді зумовлена утворенням водневих зв'язків між атомами кисню оксиетильного ланцюга НПАР та молекулами води [4]. Однак при нагріванні водних розчинів неіонних ПАР вище певної температури, температури помутніння (T_p), ці зв'язки руйнуються і відбувається фазове розшарування. В результаті утворюються дві фази: сформована великими гідратованими міцелями міцелярна фаза НПАР та водно-міцелярний розчин НПАР з концентрацією, близькою до критичної концентрації міцелоутворення. В цілях концентрування використовується міцелярна фаза.

Аліфатичні монокарбонові кислоти запропоновано для екстракційного концентрування багатьох металів, зокрема і кадмію, який є антропогенним забруднювачем навколишнього середовища [5]. Тому метою роботи було дослідження впливу різних факторів на вилучення кадмію карбоновими кислотами в міцелярну фазу та розробка методики його визначення в природній воді із застосуванням попереднього міцелярно-екстракційного концентрування.

Реагенти та апаратура

У роботі використовували поліоксиетильований алкілфенол ОП-10 з середнім ступенем оксиетильовання 10-12. Вибір ОП-10 зумовлений його здатністю до більш швидкого, в порівнянні з іншими НПАР, формування фаз при нагріванні, високою в'язкістю і компактністю утворюваної міцелярної фази. Робочі розчини ОП-10 готували розчиненням точної наважки препарату в дистильованій воді. Аліфатичні монокарбонові кислоти (НА) загальною формулою $C_nH_{2n+1}COOH$ були кваліфікації «чда» для рідких та «ч» для твердих кислот. Робочі розчини кислот готували розчиненням точної наважки у водних розчинах ОП-10. Розчини кадмію готували згідно з [6]. Кислотність розчинів вимірювали за допомогою рН-метра «рН-340».

Методика експерименту. Розчини ОП-10, що містили всі необхідні компоненти, поміщали в калібровані мірні циліндри об'ємом 10 мл, закріплювали в штативі і занурювали у водяну баню. Температуру розчинів контролювали за допомогою термометрів, занурених у циліндри та безпосередньо у водяну баню. Розчини нагрівали зі швидкістю $\sim 0,5^\circ C / \text{хв}$. Температуру помутніння фіксували за появою характерної опалесценції розчинів. Густина міцелярної фази дещо більша за густину води, і утворювана фаза НПАР збиралась на дні мірного циліндра. Після фазового розшарування водну фазу відокрем-

лювали декантацією. Розподіл кадмію в системі вода-фаза НПАР контролювали методом атомної абсорбції за допомогою атомно-абсорбційного спектрофотометра «Сатурн». На основі отриманих даних розраховували ступінь вилучення (R) та коефіцієнти розподілу (D) кадмію в системі вода-фаза НПАР. Розрахунок величин D проводили з урахуванням об'ємів водної та міцелярної фаз. В експерименті об'єм міцелярної фази ОП-10 (УМФ) залежав від концентрації препарату у вихідному розчині. Зі збільшенням концентрації НПАР з 0,5 до 5 %, величина УМФ зростала з 0,1 до 1,8 мл.

Встановлено, що коротколанцюгові карбонові кислоти з $\eta < 5$ кадмій в міцелярну фазу ОП-10 практично не вилучають. Це зумовлено низькими коефіцієнтами розподілу самих кислот у системі вода-фаза НПАР [7]. При використанні для екстракції помірно гідрофобних кислот з $5 < \eta < 9$ із збільшенням довжини їх вуглеводневого радикала ступінь вилучення кадмію в фазу НПАР зростає. Так, в умовах експерименту капринова кислота ($n = 9$) вилучає кадмій з водного розчину приблизно на 68 %. Незважаючи на максимальні значення коефіцієнтів розподілу в системі вода-фаза НПАР карбонових кислот з $\eta > 9$, кадмій такими кислотами в міцелярну фазу ОП-10 також вилучається неповністю. Це зумовлено тим, що в оптимальних для екстракції умовах ($6 \leq pH \leq 9$) у присутності кислот з $\eta > 9$ міцелярна фаза НПАР при нагріванні розчинів не формується. За таких умов значна частка кислот у розчині перебуває в аніонній формі. Солюбілізація довголанцюгових аніонів кислот призводить до додаткової гідратації міцел ОП-10 і підвищення загальної гідрофільності системи. При нагріванні таких розчинів міцелярна фаза не формується.

На рис. 1 наведено криві екстракції кадмію у фазу НПАР каприловою і каприноюю кисло-

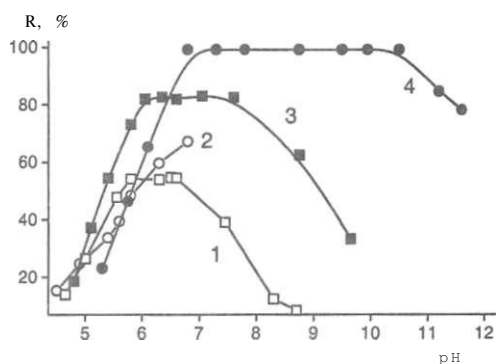


Рис 1. Залежність ступеня вилучення кадмію в міцелярну фазу ОП-10 каприловою (1) і каприноюю (2) кислотами та їх сумішами з октиламіном (3) й у відповідності з кислотністю розчинів (4): $C_{QI} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{HA} = 0,01$ моль/л; $C_{ОП-10} = 2\%$, $V^0 = 10$ мл

тами у відповідності з кислотністю розчинів. Слід відмітити, що плато міцелярної екстракції кадмію індивідуальною каприловою кислотою (крива 1) дуже вузьке і становить $-1,5$ рН. Крива залежності ступеня вилучення кадмію каприновою кислотою від рН (крива 2) взагалі не виходить на плато. Це пояснюється тим, що при $pH > 7$ вміст аніону капринової кислоти в системі зростає і міцелярна фаза ОП-10 при нагріванні розчинів не формується. Значення рН половини міцелярної екстракції кадмію каприловою та каприновою кислотами зміщено на 2-2,5 одиниці в область більших значень у порівнянні з екстракцією органічними розчинниками [8]. Це зумовлено послабленням кислотно-основних властивостей карбонових кислот у водно-міцелярних середовищах неіонних ПАР [9].

Введення в систему метал-карбонова кислота органічних основ значно збільшує ефективність екстракції металів органічними розчинниками [8]. Тому на наступному етапі ми дослідили можливість використання амінів для підвищення ефективності вилучення кадмію карбоновими кислотами у фазу НПАР.

Введення у досліджувану систему октиламіну призводить до підвищення ступеня вилучення кадмію каприловою кислотою з 53 до 83 % (рис. 1, крива 3) та до повного вилучення кадмію каприновою кислотою (рис. 1, крива 4). Значення R при цьому > 99 %. При екстракції кадмію як каприловою, так і каприновою кислотами в присутності октиламіну спостерігається значне розширення меж рН вилучення металу. Так, повне вилучення кадмію в міцелярну фазу НПАР каприновою кислотою відбувається в межах рН 6,8-10,5. При використанні каприлової кислоти межі рН екстракції кадмію розширилися в бік підвищених значень більше як у два рази. Зростання ефективності та інтервалу рН екстракції при введенні в систему октиламіну пояснюється утворенням різнолігандних амінокарбоксилатних комплексів металів [8].

Слід відмітити, що у вивченій міцелярно-екстракційній системі октиламін не тільки бере участь у комплексоутворенні, а й сприяє формуванню міцелярної фази в присутності аніонів доголанцюгових карбонових кислот. Так, в умовах існування основної форми октиламін повністю екстрагується міцелярною фазою ОП-10. При цьому в умовах експерименту температура помутніння розчинів знижувалась до 60 °С. На нашу думку, солюбілізація високогідрофобного октиламіну послаблює гідратацію міцел НПАР і порушений аніоном кислоти гідрофільно-гідрофобний баланс у системі відновлюється.

Цікавими виявилися результати, отримані при визначенні стехіометричного співвідношення метал : карбонова кислота в комплексах, що екстрагуються міцелярною фазою. Так, тангенс кута нахилу кривих 1 та 2 на рис. 1 у координатах $\lg D = D(pH)$ близький до 1. Це свідчить про те, що у вивченій системі взаємодія кадмію з індивідуальними карбоновими кислотами проходить з виділенням одного протона, і в міцелярну фазу екстрагуються заряджені карбоксилатні комплекси із співвідношенням метал : карбонова кислота 1 : 1. Комплексоутворення кадмію з карбоновими кислотами в традиційній екстракційній системі вода-хлороформ відбувається з виділенням двох протонів ($tgu = 2$), і в органічний розчинник екстрагуються електронейтральні карбоксилати із співвідношенням метал : карбонова кислота 1 : 2. Здатність екстрагувати заряджені частинки є специфічною особливістю міцелярних фаз неіонних ПАР. Менші значення $tgsx$ для досліджених систем можуть пояснюватись перебігом конкуруючих реакцій. Так, у міцелярно-екстракційній системі неіонна ПАР може виступати не тільки розчинником, а й реагентом. У літературі описані комплекси металів з ациклическими поліефірами - подандами, аналогами яких можуть виступати неіонні ПАР на основі оксиду етилену [10]. При цьому утворення гідрофільних податів кадмію знижує ефективність вилучення металу в міцелярну фазу ОП-10.

Введення октиламіну в досліджувану систему сприяє більш ефективному комплексоутворенню кадмію з карбоновими кислотами. Значення tga для кривих 3 та 4 (див. рис. 1) в координатах $\lg D = D(pH)$ близьке до 2, що свідчить про утворення в таких умовах карбоксилатних комплексів із співвідношенням метал : карбонова кислота 1 : 2. Утворення високогідрофобного електронейтрального октиламінкапринату кадмію сприяє повному вилученню металу в міцелярну фазу.

У літературі наводяться дані про можливість переходу в органічні розчинники сольватованих молекулами кислоти карбоксилатних комплексів металів [9]. Так, кадмій екстрагується хлороформом у вигляді комплексу $CdA_2 \cdot 2HA$. Аналіз залежності $\lg D = f(\lg C_{HA})$ дає змогу встановити загальне стехіометричне співвідношення метал : карбонова кислота в комплексі, що екстрагується. Тангенс кута нахилу цієї залежності відповідає загальній кількості лігандів, що входять до складу комплексу. Для досліджуваної системи, в присутності аміну, значення tga близьке до 2 і в міцелярну фазу екстрагується карбоксилатний комплекс із співвідношенням кадмій : капринова кислота 1 : 2 (рис. 2). В умовах міцелярної екстракції, на відміну від екстракції хлороформом, капринат кадмію молекулами кислоти не сольватується.

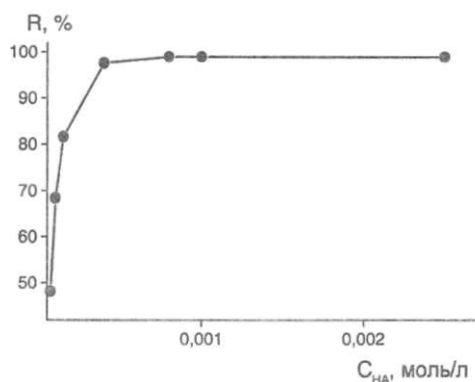


Рис. 2. Залежність ступеня вилучення кадмію в міцелярну фазу НПАР від концентрації капринової кислоти у розчині. $C_{Cd} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{Am} = 0,01$ моль/л; $C_{ОП-10} = 2$ %; $pH = 9,0$; $V^0 = 10$ мл

Залежність ступеня вилучення кадмію в міцелярну фазу від концентрації капринової кислоти в присутності октиламіну має вигляд кривої насичення і виходить на плато ($R > 99$ %) при $C_{НН} = 8 \cdot 10^{-4}$ моль/л (рис. 3). Досягнення повноти екстракції металу розведеними розчинами капринової кислоти свідчить про велику екстракційну ємність міцелярної системи. Так, повне вилучення карбоксилатів хлороформом потребує використання висококонцентрованих ($3 \cdot 10^{-3}$ моль/л) розчинів реагентів.

З урахуванням отриманих результатів нами було розроблено умови атомно-абсорбційного визначення кадмію в природній воді з його попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням у міцелярну фазу НПАР. Для усунення впливу природних комплексантів - гумінових та фульвокислот, підкислену до pH 1-2 пробу води піддавали ультрафіолетовому опроміненню протягом двох годин.

Методика визначення. В склянку об'ємом 150 мл вносили 100 мл підготовленої води і розчиняли в ній 1,0 г препарату ОП-10. До отриманого розчину додавали 0,090 г капринової кислоти та 0,130 г октиламіну і перемішували до повного розчинення реагентів. За допомогою гідроксиду калію встановлювали pH розчину 9,0. Отриманий розчин нагрівали на водяній бані до температури помутніння ($= 75^\circ C$) і витримували при цій температурі протягом 20 хв до повного розшарування фаз. Після охолодження водну фазу відділяли декантацією, а міцелярну фазу (УМФ = 3 мл) розбавляли двома мілілітрами дистильованої води і

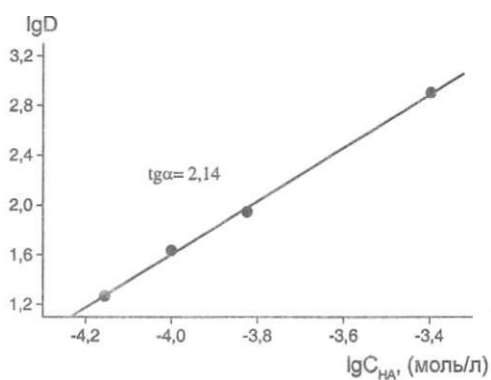


Рис. 3. Залежність коефіцієнта розподілу кадмію в системі вода-фаза НПАР від концентрації капринової кислоти у розчині в присутності октиламіну: $C_{Cd} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{Am} = 0,01$ моль/л; $C_{ОП-10} = 2$ %, $pH = 9,0$; $V^0 = 10$ мл

проводили атомно-абсорбційне визначення кадмію. Вміст кадмію в пробі визначали за градувальним графіком, для побудови якого в 6 мірних колб об'ємом 25 мл вносили 0,7; 1,0; 1,5; ...; 3,0 мл стандартного розчину кадмію з концентрацією $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л і доводили до мітки ~ 20 %-м розчином ОП-10, що відповідає концентрації НПАР в екстракті після розведення.

Правильність методики перевіряли за методом «введено - знайдено». Нижня межа визначення кадмію за розробленою методикою становить 0,01 мкг/мл при відносній похибці $Sr < 1$ %.

Таким чином, в роботі досліджено міцелярну екстракцію кадмію аліфатичними монокарбонowymi кислотами у фазу неіонної ПАР ОП-10 при температурі помутніння. Показана невисока ефективність вилучення кадмію в міцелярну фазу ОП-10 індивідуальними карбонowymi кислотами. Повнота вилучення металу в фазу НПАР довголанцюговими карбонowymi кислотами досягається при введенні в систему аміну. Запропонована методика атомно-абсорбційного визначення кадмію в природній воді з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням каприновою кислотою та октиламіном у міцелярну фазу ОП-10. Розроблена методика придатна для визначення кадмію у воді при його вмісті на рівні гранично допустимої концентрації при мінімальній відносній похибці. Використання міцелярно-екстракційного концентрування підвищує екобезпеку аналізу у порівнянні з екстракцією органічними розчинниками. Додатковими перевагами запропонованої методики є зручність та простота виконання експерименту.

- Набиванець Б. Й., Сухан В. В., Калабіна Л. В. Аналітична хімія природного середовища-К, 1996.
- Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод.- М., 1984.

- Штыков С. Н. II Журн. аналит. хим.- 2000,- Т. 55.- № 7.- С. 679.
- Шенфельд Н. Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена-М., 1982.

5. Пятницький И. В., Сухан В. В., Онищенко Т. А. и др. // Укр. хим. журн., - 1985.-Т. 51, - № 2 - С. 193.
6. Коростелев П. П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ.- М., 1964.
7. Дорошук В. О. // Тез. доп. II Всеукр. конф. «Сучасні проблеми хімії».- Київ, 2001.- С. 7.
8. Сухан В. В. // Автореф. дис... докт. хим. наук - Киев: Киевский гос. ун-т, 1980.-40 с.
9. Куліченко С. А. // Вісн. Київ, ун-ту. Хімія,- 2000 - № 36 - С. 37.
10. Химия комплексов «гость - хозяин». Синтез, структура, применение. / Под ред. Ф. Фегтле и Э. Вебера.- М., 1988.

V. O. Doroschuk, S. A. Kulichenko

PRECONCENTRATION OF CADMIUM WITH MONOCARBONIC ACIDS AND ORGANIC AMINES BY PHASES OF NONIONIC SURFACTANT AT CLOUD POINT TEMPERATURE

The influence of the main factors on the micellar extraction of cadmium by carbonic acids and amines into the phase of nonionic surfactant OP-10 at the cloud-point temperature has been investigated. The conditions of atomic-absorption determination of cadmium in waters with micellar-extraction preconcentration with caprylic acid and octylamine by phases of OP-10 at heating have been suggested.